

Accession Nbr :

2004-456067 [43]

Sec. Acc. CPI :

C2004-171013

Sec. Acc. Non-CPI :

N2004-361386

Title :

Manufacture of ortho metallized iridium complex used as light emitting material, involves reacting halogenated iridium with preset amount of organic ligand

Derwent Classes :

E12 L03 U11 U14 X26

Patent Assignee :

(DOKU-) DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO

Nbr of Patents :

1

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

JP2004168755 A 20040617 DW2004-43 C07F-015/00 8p *

AP: 2003JP-0365964 20031027

Priority Details :

2002JP-0321913 20021106

IPC s :

C07F-015/00 H05B-033/14

Abstract :

JP2004168755 A

NOVELTY - Halogenated iridium is reacted with organic ligand, and ortho metallized iridium complex is obtained. The usage amount of organic ligand is 30 equivalents or more with respect to halogenated iridium compound.

USE - For manufacturing ortho metallized iridium complex used as light emitting element material for organic electroluminescent elements.

ADVANTAGE - The ortho metallized iridium complex is efficiently obtained in short time at high purity. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: E05-N E24-A05 L03-D01D L03-G05F

EPI: U11-A15B U14-J02 U14-J02D2 X26-J

Update Basic :

2004-43

Update Basic (Monthly) :

2004-07

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-168755

(P2004-168755A)

(43) 公開日 平成16年6月17日(2004.6.17)

(51) Int.Cl.
C07F 15/00
H05B 33/14
// **C07M 7:00**

F 1
C07F 15/00
H05B 33/14
C07M 7:00

テーマコード (参考)
3K007
4H050

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-365964 (P2003-365964)
(22) 出願日 平成15年10月27日 (2003.10.27)
(31) 優先権主張番号 特願2002-321913 (P2002-321913)
(32) 優先日 平成14年11月6日 (2002.11.6)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第34条第1項適用申請有り

(71) 出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(72) 発明者 今野 英雄
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所つくばセンター内
佐々木 義之
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所つくばセンター内
Fターム (参考) 3K007 AB03 DB03
4H050 AA02 AB91 BA95 BB42 BC31
WB11 WB14 WB21

(54) 【発明の名称】オルトメタル化イリジウム錯体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】短時間で収率良く、効率的に高純度なオルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法を提供する。

【解決手段】ハロケン化イリジウム化合物と有機配位子とを、反応させてオルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、有機配位子の使用量をハロケン化イリジウム化合物に対して化学量論的に30当量以上とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

八口ケン化イリジウムと有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、有機配位子の使用量を八口ケン化イリジウム化合物に対して化学量論的に 30 当量以上とすることを特徴とするオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

【請求項 2】

該反応が、極性溶媒中、マイクロ波照射下で行なわれることを特徴とする請求項1に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

【請求項3】

有機配位子が、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、7、8-ペンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、2-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ベンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-ベンジルピリジン誘導体及び2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項1乃至2何れかに記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

[0 0 0 1]

本発明は、有機EL素子等に用いられる発光素子用材料として有用なオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法に関する。

【背景技術】

〔 0 0 0 2 〕

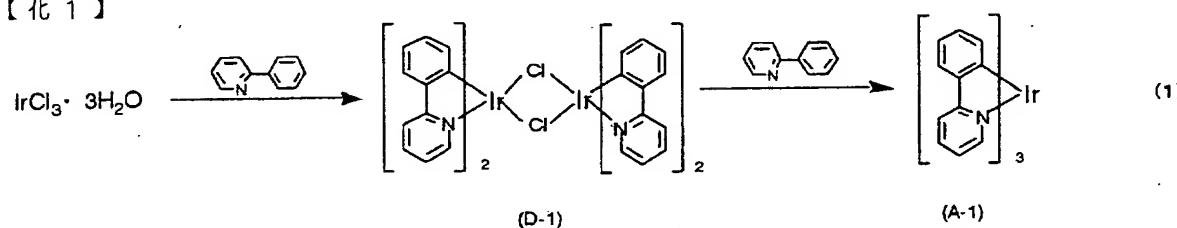
有機EL素子は次世代の携帯情報端末などのディスプレイ素子として注目されており、近年になって発光素子の材料開発が活発に進められるようになってきた。の中でも、トリス(2-フェニルビリジン)イリジウム錯体に代表されるオルトメタル化イリジウム錯体は、発光効率の観点から有望視されており、特に注目されている発光素子材料である。

[0 0 0 3]

このオルトメタル化イリジウム錯体を、ハロケン化イリジウムを原料に一段階で合成する方法としては、例えば、3塩化イリジウムと有機配位子を加熱還流下、24時間反応させる方法が知られている（非特許文献1）。

この一段階合成法は下記の反応式(1)のように推定される多段階反応を一気に進めようとするものであるが、中間生成物である、八口ケン配位子で架橋されたイリジウムダイマー(以下、架橋ダイマーともいう)の生成した段階で反応がほとんど進行しなくなるため、副生成物である架橋ダイマー(D-1)が多量に生成し、目的物であるオルトメタル化イリジウム錯体(A-1)の収率が極めて低い等の問題点があった。

【化 1】



[0 0 0 4]

このような副生成物の生成を抑制するために、脱ハロゲン化剤である銀塩の存在下で反応させる方法も提案されているが（非特許文献2）、吸湿性の銀塩を使用するために操作性が悪く、またこの方法では、生成した塩化銀とオルトメタル化イリジウム錯体を分離・精製する工程が新たに必要になるなどの問題があった。

【0005】

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 107巻, 1431頁, 1985年

【非特許文献2】Chem. Commun., 1494頁, 2001年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記従来技術の事情に鑑みなされたものであって、八ロケン化イリジウムと有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、副生成物である架橋ダイマーの生成を抑制し、一段階では合成困難となっていたオルトメタル化イリジウム錯体を、脱八ロケン化剤を使用することなく高収率、高純度かつ短時間に製造し得る方法を提供することを目的とする。
10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題を鋭意検討した結果、八ロケン化イリジウム化合物と有機配位子とかく一段階でオルトメタル化イリジウム錯体を製造する反応においては、反応系の有機配位子の物質量が極めて重要な因子となり、この有機配位子を化学量論的に大過剰用いると、意外にも反応が活性化され、反応時間が著しく短縮化されるだけでなく、副生成物である架橋ダイマーの生成を効果的に抑制できることを見いだし、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

(1) 八ロケン化イリジウムと有機配位子を反応させて、オルトメタル化イリジウム錯体を製造する方法において、有機配位子の使用量を八ロケン化イリジウム化合物に対して化学量論的に30当量以上とすることを特徴とするオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

(2) 該反応が、極性溶媒中、マイクロ波照射下で行なわれることを特徴とする上記(1)に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。

(3) 有機配位子が、2-フェニルピリジン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、7、8-ペンゾキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリジン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、2-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ペンゾチオフェニル)ピリジン誘導体、2-ペンジルピリジン誘導体及び2-(1-ナフチル)ピリジン誘導体から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法。
30

【発明の効果】

【0009】

本発明方法によれば、副生成物である架橋ダイマーの生成を抑制し、一段階では合成困難となっていたオルトメタル化イリジウム錯体を高収率、高純度かつ短時間に製造することができます。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明のオルトメタル化イリジウム錯体の製造方法は、八ロケン化イリジウム化合物と有機配位子を反応させてオルトメタル化イリジウム錯体を製造するに当たり、当該有機配位子の使用量を八ロケン化イリジウムに対して化学量論的に30当量以上とすることを特徴とする。
40

【0011】

原料八ロケン化イリジウムとしては、3八ロケン化イリジウム、4八ロケン化イリジウム、6八ロケン化イリジウムが好ましく使用される。このような化合物としては、例えは、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ 、 Na_3IrCl_6 、 Na_2IrCl_6 、 K_3IrCl_6 、 K_2IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrBr}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrBr}_6$ 、 Na_3IrBr_6 、 Na_2IrBr_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{IrI}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{IrI}_6$
50

I_6 、 Na_3IrI_6 、 Na_2IrI_6 、 $IrCl_3$ 、 $IrBr_3$ 、 IrI_3 、 $IrCl_4$ 、 $IrBr_4$ 、 IrI_4 、 H_3IrCl_6 、 H_2IrCl_6 、などが挙げられる。これらのハロゲン化イリジウム化合物には結晶水もしくは結晶溶媒がついていても良く、該反応には水和物が好ましく用いられる。また、イリジウムの価数は、特に問わないうが、3価と4価が好ましく、より望ましくは3価である。

【0012】

本発明で用いる有機配位子としては、この種の反応原料として使用されるものであれば特に制限はないが、イリジウム 窒素結合およびイリジウム 炭素結合からなる結合を少なくとも2つ形成し得る多座配位子を用いることが好ましい。

このような配位子の例としては、例えば、2-フェニルピリシン誘導体、2-フェニルキノリン誘導体、7、8-ペンソキノリン誘導体、2-(2-チエニル)ピリシン誘導体、1-フェニルピラゾール誘導体、2-フェニルイソキノリン誘導体、2-(2-ペンソチオフェニル)ピリシン誘導体、2-ペンジルピリシン誘導体及び2-(1-ナフチル)ピリシン誘導体の他、国際公開第01/041512号、国際公開第02/15645号、特許公開2001-247859号に記載の有機配位子等を挙げることができる。

【0013】

有機配位子の使用量は、副生成物である架橋ダイマーの生成を抑制するために、ハロゲン化イリジウムに対し、化学量論的に30当量以上、好ましくは50当量以上、更に好ましくは100当量以上とすることが必要である。有機配位子の使用量が30当量未満であると、後記する比較例にみるように架橋ダイマーが多量に副生し、所望とするオルトメタル化イリジウム錯体の収率が低下する。このように、有機配位子の使用量をハロゲン化イリジウムに対して化学量論的に30当量以上とした場合、副生ダイマーの生成量が効果的に抑制され、オルトメタル化イリジウム錯体が主生成物になることは、従来全く知られていない事柄であり、本発明者らの、数多くの 密な実験の積み重ねによって初めて見いだされた新規な知見である。

本発明がこのような手段を講じることにより、副生ダイマーの生成量が効果的に抑制され、オルトメタル化イリジウム錯体が高収率、高純度、かつ短時間で得られる理由は、現時点では定かではないが、大過剰に添加した有機配位子が単に配位子として機能するだけでなく、塩基としても機能し、オルトメタル化反応における有機配位子からの脱プロトン過程を促進しているためと推定している。

【0014】

また、本発明においては、加熱手段は特に制約されないが、反応を円滑するために、マイクロ波を照射することが好ましい。マイクロ波の照射時間は、マイクロ波反応装置の出力や有機配位子や用いる溶媒等に依存するが、1~60分が望ましく、より好ましくは1~20分である。マイクロ波の波長に特に制限はないが、2000~3000MHz、好ましくは2400~2500MHzである。マイクロ波発振装置としては、市販されている従来公知の発振装置が全て適用できる。また、加熱手段として、オイルバス、マントルヒーター等を用いても良い。その場合の反応時間は、1~24時間が望ましく、より好ましくは1~10時間である。窒素雰囲気下、アルゴン雰囲気下で反応を行うのも好ましい。

【0015】

本発明においては、該反応を更に円滑に進めるために、反応溶媒として、極性溶媒を用いることが望ましい。このような溶媒としては、メタノール、エタノール、1-アセトバノール、エチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、N,N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、特に高沸点のエチレングリコール、グリセリン、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、もしくは、それらを含む混合溶媒を用いることが望ましい。最も好ましく用いられるのは、エチレングリコール、グリセリンである。

【0016】

本発明の反応温度、反応圧力、反応時間は、使用する原料、マイクロ波の波長、溶媒な

10

20

30

40

50

どによって異なるが、通常、反応温度は20～300℃、好ましくは100～250℃、さらには150～250℃、反応圧力は1～30atm、好ましくは1～5atmである。

【0017】

該反応においては、反応後の溶液を濃縮することにより、オルトメタル化イリジウム錯体の収率を上げることができ、また、大過剰に使用した有機配位子については、蒸留、分留、抽出、ろ過、洗浄、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の操作を単独あるいは組み合わせることで、反応系から容易に分離回収し再利用することができます。

【0018】

本発明によって得られたオルトメタル化イリジウム錯体については、通常の後処理に従って処理した後、必要があれば精製あるいは精製せずに高純度品とすることができます。後処理の方法としては、例えば、抽出、冷却、水または有機溶媒を添加することによる晶析、反応混合物からの溶媒を留去する操作等を単独あるいは組み合わせて行うことができます。精製の方法としては再結晶、蒸留、昇華あるいはカラムクロマトグラフィー等を単独あるいは組み合わせて行うことができます。

【0019】

本発明により製造されるオルトメタル化イリジウム錯体については、フェイシャル型とメリジオナル型の異性体が存在するが、どちらの構造でも構わず、またそれらの混合体でも構わない。より好ましいのは、フェイシャル型のオルトメタル化イリジウム錯体である

20

【0020】

本発明により製造されたオルトメタル化イリジウム錯体については、架橋ダイマーの含有率が極めて低く（または検出限界以下であり）、該イリジウム錯体を発光素子の発光層もしくは発光層を含む複数の有機化合物層に含有されることで、従来よりも発光効率や耐久性で優れれた発光素子を得ることができます。

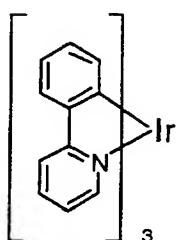
【0021】

以下に、本発明によって製造されるオルトメタル化イリジウム錯体の代表例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

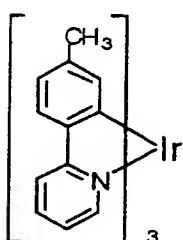
【0022】

【表1】

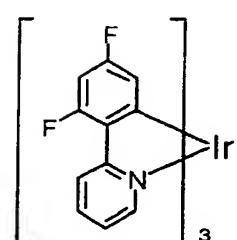
(A-1)



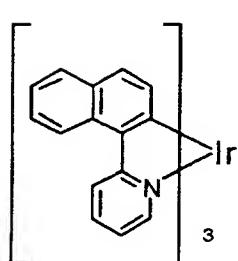
(A-2)



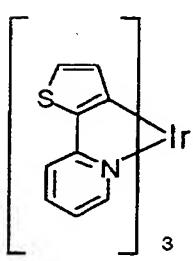
(A-3)



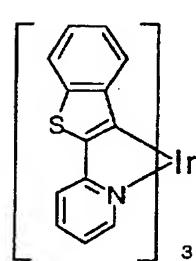
(A-4)



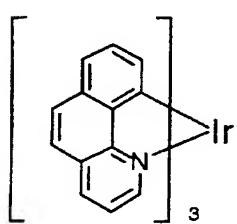
(A-5)



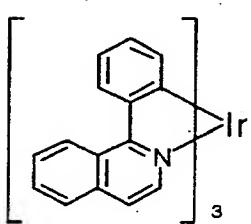
(A-6)



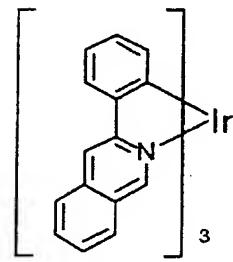
(A-7)



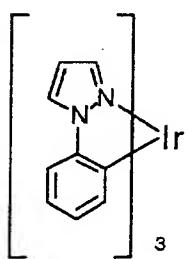
(A-8)



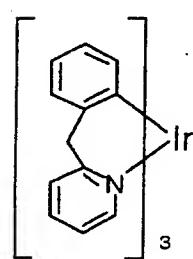
(A-9)



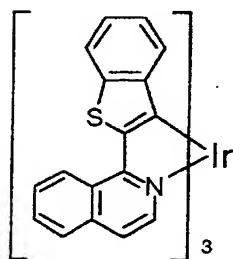
(A-10)



(A-11)



(A-12)



【実施例】

【0023】

次に、本発明を実施例により詳細に説明する。

【0024】

実施例1（2-フェニルピリジンを $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に対し化学量論的に 100 当量添加し、マイクロ波照射下で該反応を行なった場合）

10

20

30

40

50

$\text{IrcI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 50mℓ、2-フェニルピリジンを 2.2g、エチレンクリコール 15mℓ を ナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置 (HITACHI 製、MR-250) に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを 20 分間通気した。その後、マイクロ波 (2450MHz) を 5 分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、沈殿してきた黄色結晶をろ別し、水、ペンタンで洗浄した後、減圧乾燥した。プロトンNMR (500MHz) による分析の結果、得られた黄色結晶は所望のオルトメタル化イリジウム錯体 (A-1) であり、代表的な副生成物であるハロケン配位子で架橋したイリジウムダイマーは全く検出されなかった。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-1) の単離収率は 60% であった。

(A-1) のプロトンNMRデータ(重シクロロメタン中) δ : 7.92(d, 3H), 7.67(d, 3H), 7.65(dd, 3H), 7.57(d, 3H), 6.93(dd, 3H), 6.86(dd, 3H), 6.79(dd, 3H), 6.74(d, 3H).

【0025】

実施例 2 (2-フェニルピリジンを $(\text{NH}_4)_3\text{IrcI}_6$ に対し化学量論的に 100 当量添加し、マイクロ波照射下で該反応を行なった場合)

$(\text{NH}_4)_3\text{IrcI}_6$ の水和物を 65mℓ、2-フェニルピリジンを 2.2g、エチレンクリコール 15mℓ を ナスフラスコに入れた。このナスフラスコをマイクロ波発振装置 (HITACHI 製、MR-250) に入れ、反応装置の上部には還流冷却管を取り付けた。還流冷却管の上部からはテフロン(登録商標)管を通じて、この溶液にアルゴンガスを 20 分間通気した。その後、マイクロ波 (2450MHz) を 5 分間照射した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、沈殿してきた黄色結晶をろ別し、水、ペンタンで洗浄した後、減圧乾燥した。プロトンNMR (500MHz) による分析の結果、得られた黄色結晶は所望のオルトメタル化イリジウム錯体 (A-1) であり、代表的な副生成物であるハロケン配位子で架橋したイリジウムダイマーは全く検出されなかった。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-1) の単離収率は 65% であった。

【0026】

実施例 3 及び 4 (30 等量以上)、比較例 1 ~ 3 (30 当量未満)

実施例 1において、2-フェニルピリジンの使用量を表 2 のように代えた以外は、実施例 1 と同様にして実験を行った。ただし、比較例 4 はマイクロ波の照射時間を 30 分にした。その結果を表 2 に示す。なお、表 2 には実施例 1 及び 2 の結果と、後述の実施例 5 ~ 9 の結果も併記した。

【0027】

実施例 5 (2-(P-トリル)ピリジンを $\text{IrcI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に対し、化学量論的に 100 当量用いた場合)

実施例 1において、2-フェニルピリジンを 2-(P-トリル)ピリジンに代え、合成実験を行った。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-2) の単離収率は 67% であった。

【0028】

実施例 6 (2-(2-チエニル)ピリジンを $\text{IrcI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に対し、化学量論的に 100 当量用いた場合)

実施例 1において、2-フェニルピリジンを 2-(2-チエニル)ピリジンに代え、合成実験を行った。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-5) の単離収率は 86% であった。

【0029】

実施例 7 (1-フェニルピラゾールを $\text{IrcI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に対し化学量論的に 100 当量用いた場合)

実施例 1において、有機配位子を 1-フェニルピラゾールに代え、合成実験を行った。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-10) の単離収率は 57% であった。

【0030】

実施例 8 (有機配位子として 7,8-ペンソキノリンを $\text{IrcI}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に対し化学

量論的に 50 当量用いた場合)

実施例 1において、有機配位子を 7,8-ベンゾキノリンに代え、合成実験を行った。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-7) の単離収率は 84 % であった。

【0031】

実施例 9 (有機配位子を $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に対し化学量論的に 100 当量添加し、オイルバスを用いて加熱し該反応を行なった場合)

$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を 100 mℓ、2-フェニルピリシンを 4.4 g、エチレングリコール 15 mL を二口フラスコに入れ、この溶液にアルゴンガスを 20 分間通気した。その後、オイルバスを用いてこの反応溶液を加熱還流 (5 時間) した。この溶液を室温まで冷却した後、アルゴンガスを止め、沈殿してきただけの黄色結晶をろ別し、水、ペタンで洗浄した後、減圧乾燥した。オルトメタル化イリジウム錯体 (A-1) の単離収率は 68 % であった。

【0032】

【表 1】

イリジウム原料	有機配位子 ¹⁾	有機配位子の添加量 ²⁾	生成比率 ³⁾ /	
			(A) : (D)	
実施例 1	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	100 当量	100 : 0
実施例 2	$(\text{NH}_3)_3\text{IrCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	ppyH	100 当量	100 : 0
実施例 3	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	50 当量	100 : 0
実施例 4	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	30 当量	60 : 40
比較例 1	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	20 当量	33 : 67
比較例 2	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	10 当量	0 : 100
比較例 3	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	5 当量	0 : 100
比較例 4 ⁴⁾	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	5 等量	0 : 100
実施例 5	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	tppH	100 当量	100 : 0
実施例 6	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	thppH	100 当量	100 : 0
実施例 7	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppzH	100 当量	100 : 0
実施例 8	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	bzqH	50 当量	100 : 0
実施例 9 ⁵⁾	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ppyH	100 当量	100 : 0

¹⁾ PPyH は 2-フェニルピリシン、tppH は 2-(p-トリル)ピリシン、thppH は 2-(2-チエニル)ピリシン、ppzH は 1-フェニルピラゾール、bzqH は 7,8-ベンゾキノリンをそれぞれ表す。

²⁾ ハロゲン化イリジウムに対する有機配位子の使用量を表す。

³⁾ (A) は目的物であるオルトメタル化イリジウム錯体を表し、(D) は架橋ダイマーを表す。

⁴⁾ マイクロ波の照射時間を 30 分にした。

⁵⁾ オイルバスを用いた通常の加熱還流法を行った。